



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2003026704 A**(43) Date of publication of application: **29.01.03**

(51) Int. Cl.

**C08C 4/00**  
**C08K 5/12**  
**C08K 5/25**  
**C08L 7/00**

(21) Application number: **2001216749**(22) Date of filing: **17.07.01**(71) Applicant: **BRIDGESTONE CORP**

(72) Inventor: **TORATANI HIROTOSHI**  
**KISHIMA KEN**

**(54) MANUFACTURING METHOD OF NATURAL RUBBER**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a manufacturing method of natural rubber excellent in productivity and capable of easily controlling a quality as compared with conventional rubbers of RSS and TSR.

**SOLUTION:** In the manufacturing method of natural rubber, a drying step is included and dries it at a

temperature of 80°C-160°C using a conveyor type drying machine. It is desirable that a step for adding a constant viscosity agent is included until the drying step is complete. The employable constant viscosity agent can include a hydrazide compound represented by the following general formula (I): R-CONHNH<sub>2</sub> (R in the formula (I) represents an alkyl group having the carbon number of 3-30; a cycloalkyl group having the carbon number of 3-30 or an aryl group).

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-26704  
( P2003-26704A )

(43) 公開日 平成15年1月29日 (2003.1.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 C	4/00	C 0 8 C 4/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K	5/12	C 0 8 K 5/12	
	5/25	5/25	
C 0 8 L	7/00	C 0 8 L 7/00	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-216749 (P2001-216749)

(22) 出願日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 虎谷 博歳

東京都小平市小川東町3-1-1 株式会  
社ブリヂストン技術センター内

(72) 発明者 貴島 研

東京都小平市小川東町3-1-1 株式会  
社ブリヂストン技術センター内

(74) 代理人 100112335

弁理士 藤本 英介 (外2名)

Fターム (参考) 4J002 AC011 EF116 EH146 EQ026  
FD206

(54) 【発明の名称】 天然ゴムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来のRSS, TSRの天然ゴムに比べ、生産性に優れ、品質も容易にコントロールできる天然ゴムの製造方法を提供する。

【解決手段】 乾燥工程を含み、該乾燥工程がコンベア式乾燥機を用いて、温度80℃～160℃で乾燥することを特徴とする天然ゴムの製造方法。好ましくは、乾燥工程終了時までに恒粘度剤を添加する工程を含むことが望ましい。用いることができる恒粘度剤としては、下記一般式 (I) で表されるヒドラジド化合物を用いることができる。

$$R-CONHNH_2 \quad \cdots \cdots \cdots (I)$$

(ただし、式 (I) 中のRは、炭素数3～30のアルキル基、炭素数3～30のシクロアルキル基、アリール基を示す。)

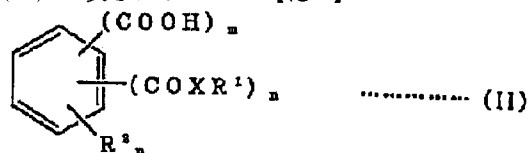
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 乾燥工程を含み、該乾燥工程がコンベア式乾燥機を用いて行われることを特徴とする天然ゴムの製造方法。

【請求項 2】 乾燥工程の温度が 80℃～160℃であることを特徴とする請求項 1 記載の天然ゴムの製造方法。

【請求項 3】 乾燥工程終了時まで恒粘度剤を添加する工程を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の天然ゴムの製造方法。

【請求項 4】 恒粘度剤が下記一般式 (I) で表される \*



〔式 (I) 中、 $m$ 、 $n$  は、それぞれ 1～3 の整数、 $p$  は 1～4 の整数で、 $m+n+p=6$  となる自然数であり、 $m \geq 2$  の場合、カルボキシ基の一部又は全部が分子内で無水化されていてもよい。また、 $X$  は、 $O$ 、 $NR^3$  ( $R^3$  は  $H$  又は炭素数 1 から 24 のアルキル基)、または  $(R^4O)_q$  ( $R^4$  は炭素数 1 から 4 のアルキル基、 $q$  は 1 から 5 の整数である。) のいずれか一つである。 $R^1$  は、炭素数 1 から 24 までのアルキル基、アルケニル基、アリール基のいずれか一つであり、 $R^2$  は、 $H$ 、 $OH$ 、アルキル基、アルケニル基、アリール基のいずれかで一つであり、 $R^1$ 、 $R^2$  は共に一部又は全部の水素がハロゲンで置換されていてもよい。〕

【請求項 6】 恒粘度剤が芳香環に結合するカルボキシ基を少なくとも一つ有する、芳香族多価カルボン酸と (ポリ) オキシアルキレン誘導体とのエステルであることを特徴とする請求項 3 記載の天然ゴムの製造方法。

【請求項 7】 請求項 1～6 の何れか一つに記載の天然ゴムの製造方法により得られたことを特徴とする天然ゴム。

【請求項 8】 請求項 1～6 の何れか一つに記載の天然ゴムの製造方法により得られた天然ゴムを用いることを特徴とするゴム組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、品質のバラツキがなく、生産効率も良好となる天然ゴムの製造方法、及び、この天然ゴムを用いたゴム組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、天然ゴムは、タイ・マレーシア・インドネシアなどの熱帯諸国で産出されている。天然ゴムは、その優れた物理的性質のため、ゴム産業、タイヤ産業において幅広く、かつ、大量に使用されている。産出された直後の天然ゴムは、ムーニー粘度が 60～70 と低いが、収穫後、貯蔵・輸送される数カ月の間にムーニー粘度が 90～100 近くまで上昇してしまう (これを貯蔵硬化 [storage hardening] という)。

【0003】 天然ゴムが貯蔵硬化する原因として、イソプレレン鎖中の異種結合 (アルデヒド基など) が天然ゴム中のタンパク質、アミノ酸と反応することによって架橋しゲル化 (ゲル量の増加) が起こるとされている。天然

\* ヒドラジド化合物であることを特徴とする請求項 3 記載の天然ゴムの製造方法。

$R-CONHNH_2$  ..... (I)

(ただし、式 (I) 中の  $R$  は、炭素数 3～30 のアルキル基、炭素数 3～30 のシクロアルキル基、アリール基を示す。)

【請求項 5】 恒粘度剤が下記一般式 (II) で表される芳香族ポリカルボン酸誘導体の中から選択される少なくとも 1 種からなることを特徴とする請求項 3 記載の天然ゴムの製造方法。

## 【化 1】

ゴムにおけるゲル化は、加工性を悪化させることとなる。このゲル量は、天然ゴムラテックスからのゴム凝固、水洗後の乾燥条件で大きく左右される。

【0004】 天然ゴムの製造は、通常、タッピングー凝固ー洗浄 (水洗い)ー脱水ー乾燥ーパッキングの順で行われており、その産出種、グレード等に分けられている。従来より、天然ゴムの製造工程としては、下記の 2 つの方法が代表的である。すなわち、天然ゴム各種等級品の国際品質包装標準 (通称グリーンブック) における格付けによるリブド・スモーク・シート (RSS) では、タッピング後、採取した天然ゴムラテックスを酸等によりゴム成分を凝固 (USS) せしめて、ゴム成分 (固形ゴム)、非ゴム成分 (天然ゴム漿液)、沈積物とに分離し、固形ゴムを水洗し、脱水後、この固形ゴムを約 60℃ で 5～7 日間の乾燥 (スモーキング) を行なっている。また、技術的格付けゴム (TSR) では、タッピング後、天然ゴムラテックスをゴム成分を自然凝固 (CL) せしめて、ゴム成分 (固形ゴム)、非ゴム成分 (天然ゴム漿液)、沈積物とに分離し、固形ゴムを水洗し、脱水後、この固形ゴムを 110℃～140℃ で数時間の熱風乾燥を行なっている。

【0005】 また、上記各方法による天然ゴムの製造工程では、その使用性、効率性の点などから台車による乾燥方式で行われている。具体的には、固形ゴムを数 mm の小クラムにした後、台車 1 台当たり、数 100 Kg を載せ、連続的に台車を投入して乾燥している。しかしながら、この台車による乾燥手段では、同じ乾燥条件で行っても天然ゴムの粘度のバラツキが大きく、得られる天

然ゴムの品質にもバラツキが生じ、生産効率、その後のゴム組成物の配合工程等に悪影響等を及ぼす点に課題がある。

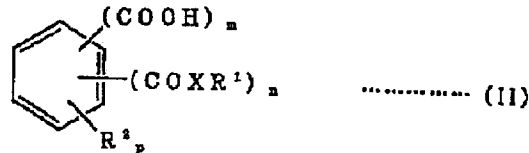
【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の課題等について、これを解消しようとするものであり、品質のバラツキがなく、生産効率も良好となる天然ゴムの製造方法、この方法により得られた天然ゴム、並びに、この天然ゴムを用いたゴム組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記従来技術の課題等を解決するため、鋭意検討した結果、乾燥工程を含む天然ゴムの製造工程において、該乾燥工程を特定の乾燥手段を用いて行うことにより、上記目的の天然ゴムの製造方法、天然ゴム、及び、この天然ゴムを用いたゴム組成物を得ることに成功し、本発明を完成するに至ったのである。すなわち、本発明は、(1)～(8)に存する。

(1) 乾燥工程を含み、該乾燥工程がコンベア式乾燥機 \*20



〔式(II)中、m、nは、それぞれ1～3の整数、pは1～4の整数で、m+n+p=6となる自然数であり、m≧2の場合、カルボキシル基の一部又は全部が分子内で無水化されていてもよい。また、Xは、O、NR<sup>3</sup>(R<sup>3</sup>はH又は炭素数1から24のアルキル基)、または(R<sup>4</sup>O)<sub>q</sub>(R<sup>4</sup>は炭素数1から4のアルキル基、qは1から5の整数である。)のいずれか一つである。R<sup>1</sup>は、炭素数1から24までのアルキル基、アルケニル基、アリール基のいずれか一つであり、R<sup>2</sup>は、H、OH、アルキル基、アルケニル基、アリール基のいずれかで一つであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は共に一部又は全部の水素がハロゲンで置換されていてもよい。〕

(6) 恒粘度剤が芳香環に結合するカルボキシル基を少なくとも一つ有する、芳香族多価カルボン酸と(ポリ)オキシアルキレン誘導体とのエステルであることを特徴とする上記(3)記載の天然ゴムの製造方法。

(7) 上記(1)～(6)の何れか一つに記載の天然ゴムの製造方法により得られたことを特徴とする天然ゴム。

(8) 上記(1)～(6)の何れか一つに記載の天然ゴムの製造方法により得られた天然ゴムを用いることを特徴とするゴム組成物。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を詳しく説明する。本発明の天然ゴムの製造方法は、乾燥工程を含み、該乾燥工程がコンベア式乾燥機を用いて行われることを特徴とするものである。

【0009】本発明では、天然ゴムの製造工程、例えば、タッピングー凝固ー洗浄(水洗い)ー脱水ー乾燥ーパッキングの順で生産されている工程において、上記乾燥工程をコンベア式乾燥機を用いて行うことにより、目的の品質のバラツキのない天然ゴムを得るものである。

\*を用いて行われることを特徴とする天然ゴムの製造方法。

(2) 乾燥工程の温度が80℃～160℃であることを特徴とする上記(1)記載の天然ゴムの製造方法。

(3) 乾燥工程終了時まで恒粘度剤を添加する工程を含むことを特徴とする上記(1)又は(2)記載の天然ゴムの製造方法。

(4) 恒粘度剤が下記一般式(I)で表されるヒドラジド化合物であることを特徴とする上記(3)記載の天然ゴムの製造方法。



(ただし、式(I)中のRは、炭素数3～30のアルキル基、炭素数3～30のシクロアルキル基、アリール基を示す。)

(5) 恒粘度剤が下記一般式(II)で表される芳香族ポリカルボン酸誘導体の中から選択される少なくとも1種からなることを特徴とする上記(3)記載の天然ゴムの製造方法。

【化2】

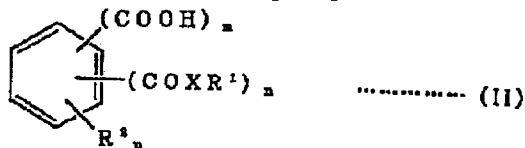
【0010】本発明の乾燥工程(実施例等を含む)に用いるコンベア式乾燥機としては、例えば、無端コンベアの上部又は無端コンベアを挟むように上下にヒーター等の乾燥機、送風機を備えたものが挙げられる。このコンベア式乾燥機のコンベア上に採取した天然ゴムの厚さ5～40cmに薄く延ばして連続的に乾燥することなどが挙げられる。上記コンベア式乾燥機における乾燥温度は、使用する(産出される)天然ゴムの種類などにより適宜設定されるが、80℃～160℃、好ましくは、100℃～140℃であり、乾燥時間は150分以内、好ましくは、100分以内である。上記乾燥温度を80℃以上とすることにより、ゴムを効率よく乾燥することができ、160℃を越えると、ゴムの熱劣化、品質のバラツキが大きくなり、好ましくない。上記温度80～160℃での乾燥時間が150分を越えると、ゴムの熱劣化、品質のバラツキが大きくなり、好ましくない。

【0011】更に本発明では、上記コンベア式乾燥機での乾燥工程を、上記1段階ではなく、二段階以上の多段階で構成したのも良いものであり、例えば、コンベア式乾

燥機での乾燥を多数の部屋などで連続して行っても良いものであり、水洗後等のゴム状態に合わせ、コンベア式乾燥における各段階の乾燥条件を設定することにより、各段階終了時に天然ゴムの状態をチェックし、次段階の乾燥条件を設定し、乾燥後の天然ゴムの品質のバラツキを更に少ないものとすることができる。上記多段階のコンベア式乾燥工程としては、例えば、該乾燥工程を二段階、三段階、四段階に構成することができる。なお、上記多段階乾燥工程は乾燥段階が多い方が品質を保つ上で好ましいが、コストが高くなる傾向にある。

【0012】この多段階乾燥工程の乾燥温度は、上記1段階の温度と同様の温度範囲(80～160℃)で適宜設定されるが、好ましくは、各段階の乾燥温度は100℃～140℃であることが望ましく、最終段階以前の乾燥温度は100～160℃、最終段階の乾燥温度は80～140℃であることが更に望ましい。また、乾燥時間も上記1段階と同様に使用する(産出される)天然ゴムの種類、グレードなどにより適宜設定されるが、第一段階から最終段階までの乾燥時間の合計が150分以下であることが望ましい。上記各段階の乾燥温度及び乾燥時間は、それぞれ独立して設定されるものではなく、各段階終了時にゴムの状態をチェックし、次段階の乾燥条件を設定することができるものである。例えば、あるコンベア式乾燥の段階において、かなり乾燥が進んでいる場合は次段階以降の乾燥は比較的低温、短時間に設定する必要がある。

【0013】本発明では、上記コンベア式乾燥機で乾燥する前、又は、採取した天然ゴムラテックスに恒粘度剤を含有せしめることが望ましい。採取した天然ゴムラテックスには、ゲル化を促進するアミノ酸などの成分が含まれているので、採取した天然ゴムラテックスに恒粘度剤を含有せしめ、具体的には、ミキサー、混練機等を用いて混練せしめることにより、天然ゴムラテックスに優\*



〔式(II)中、m、nは、それぞれ1～3の整数、pは1～4の整数で、m+n+p=6となる自然数であり、m≧2の場合、カルボキシ基の一部又は全部が分子内で無水化されていてもよい。また、Xは、O、NR³(R³はH又は炭素数1から24のアルキル基)、または(R⁴O)q(R⁴は炭素数1から4のアルキル基、qは1から5の整数である。)のいずれか一つである。R¹は、炭素数1から24までのアルキル基、アルケニル基、アリール基のいずれか一つであり、R²は、H、OH、アルキル基、アルケニル基、アリール基のいずれかで一つであり、R¹、R²は共に一部又は全部の水素がハロゲンで置換されていてもよい。〕

【0016】本発明に使用できる前記一般式(II)で表される恒粘度剤となる芳香族ポリカルボン酸誘導体としては、例えば、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸又はその無水物のいずれかの誘導体が好ましい。また、前記一般式(II)で表される芳香族ポリカルボン酸誘導体において、R¹が炭素数1から22までのアルキ

\*れた恒粘度効果を付与し、ゲル化抑制を発揮せしめることができるものとなる。更に、恒粘度剤を含有しない天然ゴムラテックス又は恒粘度剤を含有せしめた天然ゴムラテックスを、ストレーナー処理をしてもよい。これにより、分子量が高く、更に、ゴミ分のない天然ゴムラテックスが得られる。ここでいう「ストレーナー処理」とは、メッシュ状部材を用いて恒粘度剤含有又は含有しない天然ゴムラテックス中に含まれるゴミ分を除去する処理をいう。

10 【0014】本発明に用いる恒粘度剤としては、例えば、セミカルバジド、ジメドン(1,1-ジメチルシクロヘキサン-3,5-ジオン)、下記一般式(I)で表されるヒドラジド化合物が挙げられる。



(ただし、式(I)中のRは、炭素数3～30のアルキル基、炭素数3～30のシクロアルキル基、アリール基を示す。)

上記一般式(I)で表されるヒドラジド化合物としては、例えば、アセトヒドラジド、ブチルヒドラジド、ラウリン酸ヒドラジド、パルミチン酸ヒドラジド、ステアリン酸ヒドラジド、シクロプロピルヒドラジド、シクロヘキシルヒドラジド、シクロヘプチルヒドラジド、安息香酸ヒドラジド、o-, m-, p-トリルヒドラジド、p-メトキシフェニルヒドラジド、3,5-キシリルヒドラジド、1-ナフチルヒドラジドからなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。好ましい恒粘度剤としては、優れた分散性及び恒粘度効果の更なる向上の点から、脂肪酸ヒドラジドが望ましい。

【0015】また、本発明に用いることができる恒粘度剤としては、下記一般式(II)で表される芳香族ポリカルボン酸誘導体の中から選択される少なくとも1種からなるものであってもよい。

【化3】

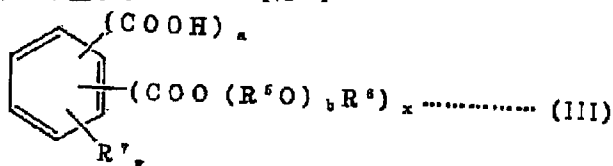
ル基、XがO又は(R⁴O)qであることが好ましく、特に、XはOであることが好ましい。更に、前記一般式(II)で表される芳香族ポリカルボン酸誘導体としては、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸又はその無水物のいずれかの一つの誘導体であり、かつ、前記一般式(II)式中のR¹が炭素数1から22までのアル

キル基、XがO又は(R<sup>4</sup>O)<sub>q</sub>であることが好ましく、特に、XはOであることが好ましい。具体的には、フタル酸モノステアリル、フタル酸モノデシル、フタル酸モノオクチルアミド、トリメリット酸モノデシル、トリメリット酸モノステアリル、ピロメリット酸モノステアリル、ピロメリット酸ジステアリル、フタル酸モノ(ポリオキシアルキレンラウリル)エステルなどが挙げられる。これらの中でも目的の効果であるゲル量低減効果、可塑化効果及び低コストの点でフタル酸モノアルキルエステルが好ましく、更に好ましくは、フタル酸モノ(ポリオキシアルキレンラウリル)エステルが望まし

\*い。

【0017】更に、本発明に用いることができる恒粘度剤としては、芳香環に結合するカルボキシル基を少なくとも一つ有する、芳香族多価カルボン酸と(ポリ)オキシアルキレン誘導体とのエステルであってもよい。このエステルは、芳香族多価カルボン酸と(ポリ)オキシアルキレン誘導体とにより得られるものであり、分子中に芳香環に結合するカルボキシル基を少なくとも一つ有するものであれば、特に限定されないが、好ましくは、下記一般式(III)で表わされる化合物が望ましい。

【化4】



〔式(III)中のbは1以上の数、a、xはそれぞれ1以上の整数、yは0又は1以上の整数であり、かつ、a+x+y=6の関係を満たし、R<sup>5</sup>はアルキレン基であり、R<sup>6</sup>はアルキル基、アルケニル基、アルキルアリール基、またはアシル基のいずれかであり、R<sup>7</sup>は、水素原子、アルキル基、またはアルケニル基のいずれかをそれぞれ表す。〕

【0018】前記一般式(III)において、より好ましくは、a+xが2又は3であり、R<sup>5</sup>が炭素数2～4のアルキレン基、R<sup>6</sup>が炭素数2～28のアルキル基又はアルケニル基であり、更に好ましくは、a=1、x=1、R<sup>5</sup>がエチレン基、R<sup>6</sup>が炭素数2～28のアルキル基又はアルケニル基であり、特に好ましくは、bが1～10、a=1、x=1、R<sup>5</sup>がエチレン基、R<sup>6</sup>が炭素数8～18のアルキル基又はアルケニル基であることが望

ましい。

【0019】本発明に用いることができる上記エステルは、(i) 2価以上の芳香族カルボン酸またはその無水物と、(ii) (ポリ)オキシアルキレン誘導体とを反応させることで得ることができる。上記(i)の2価以上の芳香族カルボン酸としては、例えば、フタル酸、無水フタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの2価の芳香族カルボン酸またはその無水物、トリメリット酸、無水トリメリット酸などの3価の芳香族カルボン酸またはその無水物、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸などの4価の芳香族カルボン酸またはその無水物が挙げられるが、コストの面から2価または3価の芳香族カルボン酸またはその無水物が好ましく、特に、無水フタル酸であることが好ましい。上記(ii)の(ポリ)オキシアルキレン誘導体としては、例えば、1以上の水酸基を持った平均重合度1以上の(ポリ)オキシアルキレン基を有する誘導体であり、好ましくは、1～2の水酸基を持った(ポリ)オキシアルキレン基を有する誘導体であり、特に好ましくは1ヶの水酸基を持った(ポリ)オキシアルキレン基を有する誘導体である。(ポリ)オキシアルキ

レン誘導体としては、例えば、(ポリ)オキシアルキレンアルキルエーテルなどのエーテル型；(ポリ)オキシアルキレン脂肪酸モノエステルなどのエステル型；(ポリ)オキシアルキレングリセリン脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型；(ポリ)オキシアルキレン脂肪酸アミド、(ポリ)オキシアルキレンアルキルアミンなど含窒素型などが挙げられるが、本発明の(ポリ)オキシアルキレン誘導体としてはエーテル型とエステル型が好ましく、エーテル型が特に好ましい。

【0020】エーテル型の(ポリ)オキシアルキレン誘導体としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンデシルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンペンタエチルヘキシルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルエーテル、ポリオキシプロピレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシアルキレン、不飽和を含むポリオキシアルキレン脂肪酸エーテル、ポリオキシエチレンベンジルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンベンジル化フェニルエーテルなどのポリオキシエチレン芳香族エーテルなどが挙げられるが、ポリオキシアルキレン脂肪酸エーテルが好ましい。更に、ポリオキシエチレンアルキルまたはアルケニルエーテルであることが好ましく、特にポリオキシエチレンの平均重合度が10以下、アルキル基またはアルケニル基の炭素数が8から18であることが好ましい。具体的には、以下に、ポリオキシエチレンをPOE(n)と略し、( )内には平均重合度を示して例示

する。POE (3) オクチルエーテル、POE (4) 2-エチルヘキシルエーテル、POE (3) デシルエーテル、POE (5) デシルエーテル、POE (3) ラウリルエーテル、POE (8) ラウリルエーテル、POE (1) ステアリルエーテルなどが挙げられる。

【0021】本発明では、前記各種の恒粘度剤は、単独又は2種以上組合わせて用いることができ、その配合量は天然ゴム100重量部に対して、0.001重量部以上、好ましくは、0.01～3重量部であることが望ましい。これらの恒粘度剤の配合量を0.001重量部以上とすることにより、更なる恒粘度効果を発揮することができ、ゴム物性低下などの悪影響を生じることなく、本発明の目的とする更なる効果を得るためである。

【0022】このように構成される本発明では、天然ゴムをコンベア式乾燥機を用いて行うものであるので、従来のRSS、TSRの天然ゴムにおける台車式乾燥に比べ、粘度のバラツキもなく、品質も良好となる天然ゴムが得られることとなる。また、天然ゴムに上述の恒粘度剤を含有せしめてコンベア式乾燥を施すことにより、優れた恒粘度効果を有する品質のバラツキも更に少ない天然ゴムを得ることができることとなる。更に本発明では、上記優れた品質となる天然ゴムに、充填剤、補強剤、軟化剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、老化防止剤等の成分を含有させることにより、タイヤ、ベルト、ホースなどのゴム製品に好適に用いることができる優れた品質となるゴム組成物を調製することができることとなる。

#### 【0023】

【実施例】以下に、実施例及び比較例により、本発明を更に具体的かつ詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0024】〔実施例1～4及び比較例1〕タッピング後の天然ゴムラテックスを下記表1に示される乾燥方式、下記表2に示される乾燥条件で各天然ゴムを得た。比較例1及び実施例1～4の具体的な乾燥内容などは、更に下記にて詳述する。得られた乾燥直後の天然ゴムについて、JIS K 6300-1994に準拠して100℃におけるムーニー粘度(ML1+4)を測定し、更に、この各天然ゴムを60℃オープン中に7日間保管した後(熱処理後)の100℃におけるムーニー粘度:ML1+4(AGED)を測定し、恒粘度効果として、ML1+4(AGED)-ML1+4(ORI)によりその差を求めて恒粘度効果を評価した。下記表2に示される乾燥条件は、10回行ない、各乾燥直後、熱処理後の夫々のムーニー粘度(ML1+4)を測定し、下記表3に、これらの10回のムーニー粘度(ML1+4)の平均値、標準偏差を示す。これら

の結果を下記表1～表3に示す。

【0025】(比較例1) タッピング後、採取した天然ゴムラテックスを自然凝固(CL)せしめて、ゴム成分(固形ゴム)を分離し、この固形ゴムを水洗し、脱水後、この固形ゴム10トン(ton)を台車(20台、1台当たり500Kg)に載せて、下記表2に示される乾燥条件で乾燥して天然ゴムを得た。この乾燥条件は、第一段階として下記表2に示される乾燥温度・時間で第一乾燥室(部屋)で行ない、次いで、第一乾燥室で処理した天然ゴムを第二段階となる第二乾燥室(部屋)に移動して下記表2で示される乾燥温度・時間で処理した。

【0026】(実施例1) タッピング後、採取した天然ゴムラテックスを自然凝固(CL)せしめて、ゴム成分(固形ゴム)を分離し、この固形ゴムを水洗し、脱水後、この固形ゴム10トン(ton)をコンベア式乾燥機を用いて厚さ10cmに薄く延ばして下記表2に示される乾燥条件で乾燥して天然ゴムを得た。この乾燥条件は、第一段階として下記表2に示される乾燥温度・時間で第一乾燥室(部屋)で行ない、次いで、第一乾燥室で処理した天然ゴムを第二段階となる第二乾燥室(部屋)に直ぐにコンベアで移動せしめて下記表2で示される乾燥温度・時間で処理した。なお、各部屋には上記形式のコンベア式乾燥機を備えたものである(以下の実施例においても同様)。

【0027】(実施例2) タッピング後、採取した天然ゴムラテックスを自然凝固(CL)せしめて、ゴム成分(固形ゴム)を分離し、この固形ゴムを水洗し、脱水後、この固形ゴム10トン(ton)を上記実施例1と同様にコンベア式乾燥機を用いて下記表2に示される乾燥条件で乾燥して天然ゴムを得た。この乾燥条件は、上記第1実施例と同様に第一段階～第四段階を下記表2に示される乾燥温度・時間で処理した。

【0028】(実施例3、4) タッピング後、採取した天然ゴムラテックスを自然凝固(CL)せしめて、ゴム成分(固形ゴム)を分離し、この固形ゴムを水洗し、脱水後、この固形ゴム10トン(ton)に、恒粘度剤としてプロピオン酸ヒドラジドを天然ゴム100重量部あたり0.1重量部(以下、0.1phrという)添加し、この恒粘度剤含有固形ゴム10トン(ton)を上記実施例1と同様にコンベア式乾燥機を用いて下記表2に示される乾燥条件で乾燥して天然ゴムを得た。この乾燥条件は、上記第1実施例と同様に第一段階～第二段階を下記表2に示される乾燥温度・時間で処理した。

#### 【0029】

#### 【表1】

		比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
乾燥方式 恒粘度剤 乾燥室数		台車式 無し 2	コンベア 無し 2	コンベア 無し 4	コンベア A 0.1phr 2	コンベア A 0.1phr 4
a) 粘度平均	製造直後	76.8	74.8	75.2	74.6	74.5
b) 粘度バラツキ( $\sigma$ )	製造直後	3.84	2.02	1.58	1.91	1.45
c) 粘度平均	熱処理後	84.7	82.6	82.6	75.2	75.1
d) 粘度平均の変化( $c) - a)$		7.9	7.7	7.4	0.6	0.6
e) 粘度バラツキ( $\sigma$ )	熱処理後	4.63	2.54	2.54	2.03	1.57

A: プロピオン酸ヒドランジド

【0030】

10 【表2】

		比較例1		実施例1		実施例2		実施例3		実施例4	
		温度	時間	温度	時間	温度	時間	温度	時間	温度	時間
乾燥条件	部屋1	130℃	85分	125℃	40分	125℃	20分	125℃	40分	125℃	20分
	部屋2	110℃	85分	110℃	40分	120℃	20分	110℃	40分	120℃	20分
	部屋3					115℃	20分			115℃	20分
	部屋4					110℃	20分			110℃	20分

【0031】

【表3】

回数	比較例1		実施例1		実施例2		実施例3		実施例4	
	製造直後 粘度	熱処理後 粘度	製造直後 粘度	熱処理後 粘度	製造直後 粘度	熱処理後 粘度	製造直後 粘度	熱処理後 粘度	製造直後 粘度	熱処理後 粘度
1	70.5	77	70.5	77	73.5	77	70.5	72	72	73
2	72.5	79	72.5	79	72.5	79	72.5	72.5	72.5	72.5
3	73	82	73	82	73	82	73	73	73	73
4	75	82.5	75	82.5	75	82.5	75	75	75	75
5	77	83	75.5	83	75.5	83	75.5	75.5	75.5	75.5
6	77	85	76	84	76	84	75	76	75	76
7	79	88	76	84.5	76	84.5	75	76	75	76
8	81	88.6	76.4	85	76.4	85	76	76.4	75	76.4
9	80	90	76.5	85.5	76.5	85.5	76.5	76.5	75	76.5
10	83	92	77	83	77.5	83	77	79	77	77
平均	76.8	84.7	74.8	82.6	75.2	82.6	74.6	75.2	74.5	75.1
$\sigma$ (標準偏差)	3.84	4.63	2.02	2.54	1.58	2.54	1.91	2.03	1.45	1.57

【0032】上記表1～表3の結果から明らかなように、本発明範囲となる実施例1～4は、本発明の範囲外となる比較例1に較べて、粘度のバラツキも少なく、品質に優れた天然ゴムが得られることが判明した。個別的にみると、比較例1は従来の従来の台車式の乾燥手段により得られる天然ゴムは、製造直後、熱処理後の粘度のバラツキが大きいことが判る。これに対して、実施例1では、比較例1に較べて、製造直後、熱処理後の粘度のバラツキが小さく、優れた品質の天然ゴムとなることが判る。実施例2は、コンベア式乾燥を多段階にて行ったものである。実施例1に較べ、製造直後の粘度のバラツキが更に小さく、優れた品質の天然ゴムとなることが判る。実施例3は、恒粘度剤含有天然ゴムをコンベア式乾燥にて行ったものである。実施例1に較べ、製造直後、熱処理後の粘度のバラツキが更に小さく、優れた品質の天然ゴムとなることが判る。実施例4は、恒粘度剤含有天然ゴムをコンベア式乾燥を更に多段階にて行

ったものである。実施例2に較べ、製造直後、熱処理後の粘度のバラツキが更に小さく、優れた品質の天然ゴムとなることが判る。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、従来の台車式の乾燥手段により得られる天然ゴムに較べ、粘度のバラツキも少なく、生産性に優れ、品質も容易にコントロールできる天然ゴムの製造方法及び優れた品質の天然ゴムが提供される。また、天然ゴムに恒粘度剤を含有せしめてコンベア式乾燥機で乾燥したものは、更に優れた品質を有する天然ゴムが得られる。更に、上記方法で得られる優れた品質となる天然ゴムに、充填剤、補強剤、軟化剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、老化防止剤等の成分を含有させることにより、タイヤ、ベルト、ホースなどのゴム製品に好適に用いることができる優れた品質となるゴム組成物が得られる。